

Optical and ophthalmic glass having a refractive index of ≥ 1.56 , an Abbe number of ≥ 40 and a density of**Publication number:** DE3206227**Publication date:** 1983-09-08**Inventor:** GLIEMEROTH GEORG DIPL ING DR (DE); ROSS
LUDWIG DIPL CHEM DR (DE); SPEIT BURKHARD
DIPL CHEM DR (DE); GEILER VOLKMAR (DE);
KROLLA HANS-GEORG (DE); MECKEL LOTHAR (DE)**Applicant:** SCHOTT GLASWERKE (DE)**Classification:****- international:** C03C3/091; C03C3/093; C03C3/095; C03C3/097;
C03C3/115; C03C3/118; C03C3/076; (IPC1-7):
C03C3/08**- european:** C03C3/091; C03C3/093; C03C3/095; C03C3/097;
C03C3/115; C03C3/118**Application number:** DE19823206227 19820220**Priority number(s):** DE19823206227 19820220**Report a data error here****Abstract of DE3206227**

A glass which is suitable as spectacle glass and has a refractive index of ≥ 1.56 , an Abbe number of ≥ 40 and a density of ≤ 2.70 and is distinguished by good UV absorption, chemical resistance, suitability for chemical curing and suitability for production in tanks, comprises (in % by weight): 47-75 SiO₂, 1-20 B₂O₃, 0-10 Al₂O₃, 0-2.5 P₂O₅, 3-15 Li₂O, 0-6 Na₂O, 0-6 K₂O, 0-20 CaO, 0-15 MgO, 0-5 ZnO, 1-15 TiO₂, 0-8 ZrO₂.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3206227 A1

⑤ Int. Cl. 3:
C03 C 3/08

⑳ Aktenzeichen: P 32 06 227.3
㉑ Anmeldetag: 20. 2. 82
㉒ Offenlegungstag: 8. 9. 83

DE 3206227 A1

㉑ Anmelder:
Schott Glaswerke, 6500 Mainz, DE

㉒ Erfinder:
Gliemeroth, Georg, Dipl.-Ing. Dr., 6500 Mainz, DE;
Roß, Ludwig, Dipl.-Chem. Dr., 6501
Klein-Winternheim, DE; Speit, Burkhard,
Dipl.-Chem. Dr.; Geiler, Volkmar; Krolla,
Hans-Georg, 6500 Mainz, DE; Meckel, Lothar, 6227
Oestrich-Winkel, DE

Handwritten signature: Oestrich-Winkel

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Optisches und ophthalmisches Glas mit Brechwerten $\geq 1,56$ Abbezahlen ≥ 40 und Dichten $\leq 2,70 \text{ G/cm}^3$

Ein als Brillenglas geeignetes Glas mit einem Brechwert $\geq 1,56$, einer Abbezahl ≥ 40 und einer Dichte $\leq 2,70$, das sich durch gute UV-Absorption, chemische Beständigkeit, Eignung für chemische Härtung sowie Eignung für Wannenfertigung auszeichnet, besteht aus (in Gew.%): 47–75 SiO_2 , 1–20 B_2O_3 , 0–10 Al_2O_3 , 0–2,5 P_2O_5 , 3–15 Li_2O , 0–6 Na_2O , 0–6 K_2O , 0–20 CaO , 0–15 MgO , 0–5 ZnO , 1–15 TiO_2 , 0–8 ZrO_2 .
(32 06 227)

20.02.82

3206227

P 613

SCHOTT GLASWERKE
Hattenbergstr. 10
6500 Mainz

Optisches und ophthalmisches Glas mit Brechwerten
 $\geq 1,56$, Abbezahlen ≥ 40 und Dichten $\leq 2,70 \text{ g/cm}^3$

Patentansprüche:

1. Optisches und ophthalmisches Glas mit Brechwerten $\geq 1,56$,
Abbezahlen ≥ 40 und Dichten $\leq 2,70 \text{ g/cm}^3$,

mit einer UV-Absorptionskante im Bereich 340 bis 390 nm und
einer Transmissionsreduktion von mindestens 80 - 90 % inner-
halb eines Bereichs von höchstens 30 nm,

mit chemischer Härtebarkeit in einem Alkalisalzbad zur Erzeugung
einer Oberflächenspannung von mindestens 5000 nm/cm und min-
destens 85 μm Tiefe,

mit chemischer Beständigkeit gegen verdünnte Säuren und Laugen,

und mit Kristallisationsstabilität im für die Produktion
wichtigen Viskositätsbereich von unter 10^4 d Pa.s ,

gekennzeichnet durch folgende Zusammensetzung (in Gew.-%):

SiO_2	47 - 75	
B_2O_3	1 - 20	
Al_2O_3	0 - 10	
P_2O_5	0 - 2,5	
$\sum \text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5$		57 - 85
Li_2O	3 - 15	
Na_2O	0 - 6	
K_2O	0 - 6	
$\sum \text{M}_2\text{O}$	5 - 17	(M = Li, Na, K)
CaO	0 - 20	
MgO	0 - 15	
ZnO	0 - 5	
$\sum \text{MO}$	2 - 25	(M = Ca, Mg, Zn)
TiO_2	1 - 15	
ZrO_2	0 - 8	
F^-	0,4 - 5.	

2. Glas nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Zusammensetzung (in Gew.-%):

SiO_2	65 - 75	
B_2O_3	1 - 6	
Al_2O_3	1 - 3	
$\sum \text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$		70 - 80
Li_2O	3 - 7	
Na_2O	4 - 6	
K_2O	0 - 6	
$\sum \text{Li}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}$		8 - 14
CaO	0 - 5	
MgO	0 - 4	
ZnO	0 - 3	
$\sum \text{CaO}, \text{MgO}, \text{ZnO}$		1,5 - 6
TiO_2	8 - 15	
ZrO_2	0 - 3	
Nb_2O_5	0 - 3	
F^-	0,4 - 9	

20.02.82

3206227

-3-

3. Glas nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Zusammensetzung (in Gew.-%):

SiO_2	49 - 68	
B_2O_3	8 - 14	
Al_2O_3	0,5 - 3	
GeO_2	0 - 3	
P_2O_5	0 - 1,5	
$\Sigma \text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5$		60 - 75
Li_2O	6 - 12	
Na_2O	0,5 - 4,5	
K_2O	0 - 2	
$\Sigma \text{Li}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}$		8 - 15
MgO	1 - 6	
CaO	2 - 8	
ZnO	0 - 5	
$\Sigma \text{MgO}, \text{CaO}, \text{ZnO}$		3 - 18
TiO_2	4 - 9,5	
ZrO_2	0 - 3	
Nb_2O_5	0,3 - 5	
NaF	1 - 3,5	
Y_2O_3	0 - 4	

4. Glas nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Zusammensetzung (in Gew.-%):

SiO_2	47 - 58	
B_2O_3	12 - 16	
Al_2O_3	0,5 - 2	
$\Sigma \text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$		68 - 78
Li_2O	10 - 15	
Na_2O	4 - 6	
K_2O	0 - 1	

Σ Li ₂ O, K ₂ O, Na ₂ O	15 - 17
CaO	4 - 8
MgO	4 - 7
ZnO	0 - 1
Σ CaO, MgO, ZnO	8 - 14
TiO ₂	7 - 10
ZrO ₂	0 - 2
Nb ₂ O ₅	0 - 2
F ⁻	0,4 - 1

5. Glas nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Zusammensetzung (in Gew.-%):

SiO ₂	47 - 51	
B ₂ O ₃	10 - 18	
Al ₂ O ₃	0 - 4	
Σ SiO ₂ , B ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	58 - 62	
Li ₂ O	4 - 12	
Na ₂ O	2 - 6	
K ₂ O	0 - 4	
Σ Li ₂ O, K ₂ O, Na ₂ O	8 - 16	
CaO	1 - 7	
MgO	0 - 5	
ZnO	0 - 4	
Σ CaO, MgO, ZnO	5 - 12	
TiO ₂	5 - 8	
ZrO ₂	0 - 2	
Nb ₂ O ₅	0 - 3	
F ⁻	0,4 - 1	

6. Glas nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es enthält (in Gew.-%):

SrO	0 - 9
BaO	0 - 4
PbO	0 - 5

20.02.82

3206227

-5-

7. Glas nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es enthält (in Gew.-%):

$$\sum \text{SrO, BaO, ZnO, PbO} \leq 10.$$

8. Glas nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es enthält (in Gew.-%):

La_2O_3	0 - 8
WO_3	0 - 5
Ta_2O_5	0 - 3.

9. Glas nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es enthält (in Gew.-%):

SnO_2	0,1 - 3,0
Bi_2O_3	0 - 2,0.

10. Glas nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es enthält (in Gew.-%):

Yb_2O_3	0,1 - 3,5.
-------------------------	------------

11. Glas nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es enthält (in Gew.-%):

CeO_2	0 - 3.
----------------	--------

12. Glas nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es enthält (in Gew.-%):

Sb_2O_3	0 - 2,5.
-------------------------	----------

13. Glas nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es enthält (in Gew.-%):

TeO_2	0 - 2
SeO_2	0 - 2.

B) Beschreibung:

Ziel der Erfindung ist es, einen Zusammensetzungsbereich für ein optisches bzw. ophthalmisches Glas mit einem Brechwert $\geq 1,56$, einer Abbezahl ≥ 40 und einer Dichte $\leq 2,70 \text{ g/cm}^3$ zu finden, wobei das Glas zusätzlich die Transmission von UV-Strahlen im Bereich unterhalb 340 - 390 nm vollständig absorbieren, sich in einem Alkalibad chemisch härten lassen, beständig gegenüber verdünnten Säuren und Laugen sein und im Viskositätsbereich von unter 10^4 d Pa s keine Kristallisation zeigen soll,

Neben den Haupteigenschaften, hoher Brechwert und hohe Abbezahl bei niedriger Dichte, muß das Glas noch weitere wichtige Eigenschaften besitzen, um als Brillenglas verwendet zu werden. Aus medizinischen Gründen sollte ein solches Glas für UV-Strahlen mit einer Wellenlänge von weniger als 350 nm undurchlässig sein. Andererseits darf es im sichtbaren Spektralbereich keinerlei Absorption zeigen, da sonst das Glas eine unerwünschte Eigenfarbe besitzt.

Eine wichtige Eigenschaft für ein solches Massenglas ist seine gute Produzierbarkeit in entsprechend großen Schmelzeinheiten (Wannenglas) sowie die nachfolgende Bearbeitung zu maschinell herstellbaren Preßlingen. Dazu darf das Glas nur geringe Neigung zur Kristallisation aufweisen. Besonders im Temperatur-/Viskositätsbereich der Bearbeitung unterhalb 10^4 d Pa s dürfen keine Entglasungserscheinungen auftreten.

Zur Sicherheit des Brillenträgers muß ein solches Glas eine sehr gute chemische Härthbarkeit aufweisen. Dadurch wird es gleichzeitig möglich, die Dicke des Brillenglases weiter zu reduzieren, um so ein geringeres Gewicht der Brille zu ermöglichen.

Eine weitere wesentliche Forderung an das Glas ist eine gute chemische Beständigkeit. Die Glaszusammensetzung muß so beschaffen sein, daß bei der Bearbeitung des Glases durch

30.00.00

3206227

- 7 -

Schleifen, Polieren und Waschen und bei der späteren Benutzung des Glases als Brille aggressive Medien, wie Säuren, Fruchtsäfte, Schweiß usw., die Glasoberfläche auch über längere Zeit nicht sichtbar angreifen.

Der heutige Stand der Technik wird eingehend in der Patentanmeldung vom 2.10.81 AZ P 31 39 212.1 dargelegt. In dieser Anmeldung wird erstmals ein Zusammensetzungsbereich für ein optisches und ophthalmisches Glas mit einem Brechwert $\geq 1,58$, einer Abbezahl ≥ 45 , und einer Dichte $\leq 2,75 \text{ g/cm}^3$ sowie ausgezeichneter Eignung für die chemische Härtung beansprucht. Alle vorhergehenden Patente bezüglich Gläser in dem Brechwertbereich 1,55 bis 1,60 und dem Abbezahlbereich > 45 (JP-OS 79.10882, GB OS 20 29 401) ermöglichen mit ihrem Zusammensetzungsbereich jedoch keine Gläser mit einer Dichte von weniger als 2,70 bei einem Brechwert von 1,60 und einer Abbezahl von 50. Der hier beanspruchte Zusammensetzungsbereich geht insofern über den in der Patentanmeldung vom 2.10.81 AZ P 3 139 212.1 hinaus, als er zusätzlich die Forderungen nach entsprechender UV-Absorption hoher Kristallisationsstabilität und chemischer Härbarkeit gleichzeitig erfüllt. Insbesondere zum Absorptionsverhalten im UV wurden keinerlei Aussagen gemacht, obwohl nach neuesten Kenntnissen der Medizin dies für ein Brillenglas besonders wichtig ist. Gläser in dem in der Patentanmeldung angegebenen Zusammensetzungsbereich haben entweder bei geringem Titangehalt eine zu hohe UV-Transmission oder bei höherem Titangehalt zwar eine starke UV-Absorption, jedoch bereits eine Verfärbung im sichtbaren Bereich des Spektrums. Um allen Anforderungen gleichzeitig gerecht zu werden, war es deshalb notwendig, einen neuen Zusammensetzungsbereich zu finden. Ein solcher Bereich ist dadurch gekennzeichnet, daß die Summe aller glasbildenden Oxide 57 bis 85 Gew.-% beträgt, wobei im einzelnen enthalten sein müssen (Gew.-%):

SiO_2 47-75, B_2O_3 1-20, Al_2O_3 0-10, P_2O_5 0-2,5,

bevorzugt jedoch 60 bis 75 Gew.-% Glasbildner und im einzelnen (Gew.-%):

SiO_2 49-68, B_2O_3 8-14, Al_2O_3 0,5-3, GeO_2 0-3, P_2O_5 0-1,5,

die Summe der Alkalioxide 5-15 Gew.-%, bevorzugt jedoch 8-15 Gew.-% und im einzelnen (Gew.-%):

Li_2O 4-15, Na_2O 0-6, K_2O 0-4 bzw. Li_2O 6-12, Na_2O 0,5-4,5, K_2O 0-2,

die Summe der Erdalkalioxide und ZnO 2 bis 25 Gew.-%, bevorzugt

3-18 Gew.-% und im einzelnen (Gew.-%): CaO 1-20, MgO 0-15,

ZnO 0-5, bzw. CaO 2-8, MgO 1-6, ZnO 0-5 und außerdem nicht mehr als 10 Gew.-% in der Summe an SrO , BaO , ZnO und PbO

und weiter Komponenten entsprechend (Gew.-%):

TiO_2 1-15, bevorzugt 4-9,5

ZrO_2 0-8, " 0-3

F^- 0,4-5, " 1-3,5 Gew.-% NaF

sowie weitere Oxide enthalten kann (Gew.-%):

Nb_2O_5 0,3-5

Y_2O_3 0-4

La_2O_3 0-8

Ta_2O_5 0-3

SnO_2 0,1-3,0 neben oder statt NaF

Bi_2O_3 0-2,0

Yb_2O_3 0,1-3,5

Ce_2O_3 0-3

Sb_2O_3 0-2,5

TeO_2 0-2

SeO_2 0-2.

20.02.82

3206227

- 9 -

Die erfindungsgemäßen Gläser vereinigen in sich sowohl die Forderung nach hohem Brechwert und hoher Abbezahl bei niedrigster Dichte, als auch ausgezeichnetes Kristallisationsverhalten, chemische Härthbarkeit, chemische Beständigkeit, scharfe UV-Absorptionskante bei 340-390 nm.

Die Kristallisationsstabilität wird gegenüber den Beispielen aus der Patentanmeldung vom 2.10.81 AZ P 3 139 212.1 wesentlich verbessert, wenn ein höherer Natriumgehalt von etwa 3 bis 5 Gew.-% bezüglich Na_2O eingebracht wird. Gleichzeitig erhöht dieser Na_2O -Gehalt auch die chemische Härthbarkeit in einem Na- bzw. K-Salzbad bei gleichzeitiger Reduktion der Eintauchdauer.

Die in der Patentanmeldung vom 2.10.81 AZ P 3 139 212.1 geforderte hohe Abbezahl ist nicht notwendig, da die bei Brillengläsern auftretenden Farbsäume ab einem $v_d < 42$ auftreten und für den Brillenträger störend wirken können. Es ist daher möglich, durch Erhöhen des TiO_2 -Gehaltes auf bis zu 10 Gew.-% das Verhältnis von Brechungsindex zur Dichte in Richtung geringere Dichte und höherem n_d zu verschieben. Die Abbezahl sinkt dabei auf etwa 45 - 42.

Durch Zugabe von mindestens 0,4 Gew.-% Fluorid (Beispiel: als NaF) bezogen auf das F^- -Ion wird eine entsprechend steile UV-Absorptionskante mit 80 %iger Reduktion der Transmission im Bereich von 15-30 nm erzeugt. Die Lage dieser Kante läßt sich je nach Zusammensetzung des Grundglases durch Zugabe der unter den Ansprüchen 6 - 10 angegebenen Komponenten in den gewünschten Bereich (340 bis 390 nm) verschieben.

Tabelle 1 enthält 10 Ausführungsbeispiele im bevorzugten Zusammensetzungsbereich.

Die erfindungsgemäßen Gläser werden folgendermaßen hergestellt:

Die Rohstoffe (Oxide, Carbonate, Nitrate, Fluoride) werden abgewogen, ein Läutermittel, wie As_2O_3 , in Anteilen von 0,1 - 1 Gew.-% zugegeben und anschließend gut gemischt. Das Glasgemenge wird bei ca. 1300 bis 1400°C im Keramikbecken oder Platintiegel eingeschmolzen, danach geläutert und mittels eines Rührers gut homogenisiert. Bei einer Gußtemperatur von etwa 800°C und einer Viskosität von ca. 3000 d Pa s wird das Glas zu Brillenglasrohlingen verpreßt.

Schmelzbeispiel für 1000 kg berechnetes Glas

Oxid	Gew.-%	Rohstoff	Einwaage (kg)
SiO_2	56,50	Sipur	567,75
B_2O_3	12,20	H_3BO_3	217,89
Li_2O	9,00	Li_2CO_3	225,00
Li_2O	0,89	LiNO_3	41,21
Na_2O	2,00	Na_2CO_3	34,32
MgO	4,27	MgCO_3	97,71
CaO	4,50	CaCO_3	81,82
Al_2O_3	1,50	AlO OH	20,40
TiO_2	6,61	TiO_2	66,56
ZrO_2	0,49	ZrO_2	4,92
Nb_2O_5	0,68	Nb_2O_5	6,85
NaF	1,10	NaF	11,20
			1375,63 kg
	+ As_2O_3		1,80 " Läutermittel
			1377,43 kg Gemenge

Die Eigenschaften dieses Glases sind in Tabelle 1, Beispiel 2, angegeben.

Zur chemischen Härtung werden die geschliffenen und polierten Gläser 4 Stunden lang in eine NaNO_3 -Schmelze von 400°C getaucht. Die ausgetauschte Schicht hat eine Dicke von 83 µm und eine Druckspannung von 7260 nm/cm.

Tabelle 1: Ausführungsbeispiele (Gehalt in Gew.-%)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	63,80	56,50	64,61	57,79	51,86	65,53	49,52	49,10	51,52	67,62
B ₂ O ₃	8,14	12,20	9,01	9,47	15,00	8,48	9,70	15,00	11,77	1,05
Al ₂ O ₃	1,64	1,50	1,66	-	-	1,10	1,25	5,00	1,05	-
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	1,15	-
Li ₂ O	10,21	9,89	11,54	12,67	12,83	11,08	10,20	6,00	7,37	8,57
Na ₂ O	3,20	2,00	2,02	-	-	2,00	3,72	2,01	4,74	5,90
K ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	0,25
MgO	3,25	4,27	2,64	6,46	6,20	1,31	4,25	4,84	4,18	2,84
CaO	1,81	4,50	1,83	7,19	7,06	1,82	6,81	0,85	9,33	4,03
ZnO	-	-	-	-	-	-	-	2,00	-	2,97
TiO ₂	5,01	6,61	4,57	4,08	4,52	6,30	11,23	7,01	5,62	4,15
ZrO ₂	-	0,45	-	-	-	-	1,51	3,01	0,95	-
Nb ₂ O ₅	1,71	0,68	0,87	0,71	0,69	1,63	0,32	4,00	0,32	1,55
NaF	1,19	1,10	1,04	1,45	1,17	-	1,23	1,07	-	1,17
SnO ₂	-	-	-	-	0,42	0,35	-	-	0,25	-
Yb ₂ O ₃	-	-	0,21	-	-	-	-	-	0,25	-
Ce ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	0,11	-	-
Sb ₂ O ₃	-	-	-	-	-	0,40	-	-	0,50	-
TeO ₂	-	-	-	0,12	-	-	-	-	-	-
nd	1,5711	1,5892	1,5620	1,5930	1,5920	1,5791	1,6296	1,5953	1,5950	1,5671
vd	52,63	50,88	53,92	53,90	53,97	50,33	44,31	46,51	51,46	51,09
ρ [g/cm ³]	2,519	2,585	2,507	2,583	2,585	2,545	2,679	2,601	2,642	2,578
SR ¹⁾	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
OS ²⁾	5280	7260	6110	4980	5063	5721	6390	8245	8920	7230

1) SR - Säurebeständigkeit < 2 bedeutet: weniger als 0,1 µm Abtrag durch Salpetersäure (pH 0,3) bei 600 Stunden Einwirkung.
2) OS - Oberflächenspannung in nm/cm nach 4 Stunden Eintauchzeit in NaNO₃-Schmelze von 400-440°C.

3206227